

AF

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-292528

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.CI. C01B 33/152  
                   B01D 15/08  
                   G01N 27/447  
                   G01N 30/02  
                   G01N 30/48  
                   // C12N 11/14

(21)Application number : 11-010125

(71)Applicant : SOGA NAOHIRO  
                   NAKANISHI KAZUKI  
                   MRC:KK

(22)Date of filing : 19.01.1999

(72)Inventor : SOGA NAOHIRO  
                   NAKANISHI KAZUKI  
                   MIZUGUCHI HIROYOSHI

(30)Priority

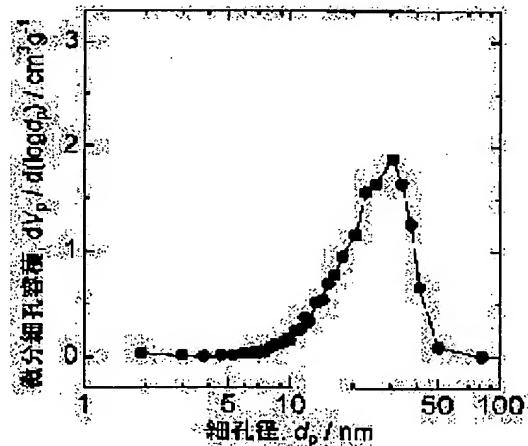
Priority number : 10 11377 Priority date : 23.01.1998 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF INORGANIC POROUS MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a producing method of an inorg. porous material having a homogeneous structure with good reproducibility all over the area in a member having a narrow space such as a capillary and of between that plates, and consequently, which shows high separation performance when used for chromatography.

**SOLUTION:** A compd. to be pyrolyzed is preliminarily dissolved in a reaction soln. to prepare a gel by a solgel method in a member having a space of  $\leq 1$  mm distance. The gel consists of a solvent-rich phase having a three-dimensional mesh structure of  $\geq 100$  nm average diameter which is rich in the solvent, and a matrix phase which is rich in an inorg. material and has pores on the surface. Then the wet gel is heated to pyrolyze the low mol.wt. compd. preliminarily dissolved in the preparing process of the gel, and then the gel is dried and heated.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-292528

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl.<sup>a</sup>  
 C 01 B 33/152  
 B 01 D 15/08  
 G 01 N 27/447  
 30/02  
 30/48

識別記号

F I  
 C 01 B 33/152  
 B 01 D 15/08  
 G 01 N 30/02  
 30/48  
 C 12 N 11/14

A  
L  
K

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平11-10125

(22)出願日 平成11年(1999) 1月19日

(31)優先権主張番号 特願平10-11377

(32)優先日 平10(1998) 1月23日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 593028850  
 曾我 直弘  
 兵庫県神戸市灘区篠原本町4丁目3-23  
 (71)出願人 593028861  
 中西 和樹  
 京都市左京区下鴨夢倉町64-10  
 (71)出願人 596084822  
 有限会社エム・アール・シー  
 京都市北区大宮糺迎谷3番地の59  
 (72)発明者 曾我 直弘  
 兵庫県神戸市灘区篠原本町4丁目3-23  
 (74)代理人 弁理士 喜多 俊文

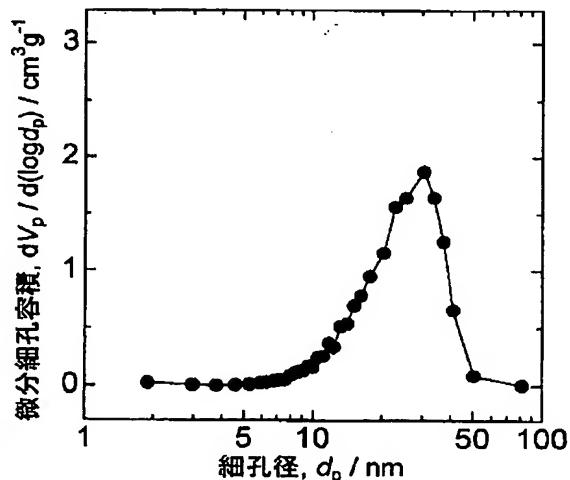
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 無機多孔質材料の製造法

## (57)【要約】

【課題】本発明は、毛細管や平板間等の狭い空間をもつ部材中の全域にわたって再現性の高い均質な構造を持ち、その結果クロマトグラフィーへ応用した場合に高い分離性能を与える無機系多孔質体の製造方法を確立する。

【解決手段】本発明は、反応溶液にあらかじめ熱分解する化合物を溶解させ、ゾルーゲル法により、平均直径100ナノメートル以上の3次元網目状に連続した溶媒に富む溶媒リッチ相と無機物質に富み表面に細孔を有する骨格相とからなるゲルを、間隙1ミリメートル以下の部材内において調製し、次いで湿潤状態のゲルを加熱することにより、ゲル調製時にあらかじめ溶解させておいた低分子化合物を熱分解させ、ゲルを乾燥し、加熱する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応溶液にあらかじめ熱分解する化合物を溶解させ、ゾルーゲル法により間隙1ミリメートル以下の部材内において、平均直径100ナノメートル以上の3次元網目状に連続した溶媒に富む溶媒リッチ相と無機物質に富む表面に細孔を有する骨格相とからなるゲルを調製し、続いて湿潤状態のゲルを加熱することにより、あらかじめ反応溶液に溶解させておいた化合物を熱分解させてゲルの微細構造を改変させた後、ゲルを乾燥し、加熱することを特徴とする無機系多孔質体の製造方法。

【請求項2】 水溶性高分子、熱分解する化合物を酸性水溶液に溶かし、それに加水分解性の官能基を有する金属化合物を添加して加水分解反応を行い、間隙1ミリメートル以下の部材内において生成物が固化した後、あらかじめ反応溶液に溶解させておいた化合物を熱分解させてゲルの微細構造を改変させ、次いで乾燥し加熱することを特徴とする無機系多孔質体の製造方法。

【請求項3】 間隙1ミリメートル以下の部材が毛細管又は2枚以上の平板を向かい合わせたもの、ハニカムである請求項1又は2記載の無機系多孔質体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は無機多孔質材料の製造方法に関する。この発明の製造方法は、電気クロマトグラフィー用毛細管カラムや酵素担体用多孔質などの製造に好適に利用される。

## 【0002】

【従来の技術】この種のクロマトグラフィー用カラムとしては、シリカゲル等の無機系充填剤を毛細管内に物理的手法によって充填したものが知られている。電気クロマトグラフィーに利用されるカラム充填剤は、その表面に荷電した部分を有する必要がある。したがって中性のpH領域で安定な負電荷を有する無機系多孔質、特にシリカゲルが、汎用されている。

【0003】一般にシリカゲル等の無機質多孔体は、液相反応であるゾルーゲル法によって作製される。ゾルーゲル法とは、重合可能な低分子化合物を生成し、最終的に凝集体や重合体を得る方法一般のことを指す。例えば、金属アルコキシドの加水分解のほか、金属塩化物の加水分解、カルボキシル基、 $\beta$ -ジケトンのような加水分解性の官能基を持つ金属塩あるいは配位化合物の加水分解、金属アミン類の加水分解が挙げられる。

【0004】電気クロマトグラフィーに利用されるカラムは、一般的に微粒子状の無機系充填剤を物理的な方法で毛細管中に充填し、微粒子が移動して充填状態が変わることを防ぐために、比較的気孔率の低いフリットとよばれる部品によって、毛細管の両端を封じるという方法によって作製されてきた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、粒子充填による毛細管カラムは、充填手法が複雑で長時間を要する上、分離性能に優れた充填状態を再現することが難しい。さらにカラム長が増加するに従って、微粒子の均一な充填が飛躍的に困難になるので、カラム長を増すことによる分離性能の向上を図り難い。また粒子充填による毛細管カラムでは、フリットと充填層の間の空間においてしばしば試料溶液中に気泡を生じ、分離性能を低下させるという問題がある。粒子の充填状態によって決まるカラム内の多孔構造が、毛細管カラムの分離性能に強い影響を与えるにもかかわらず、粒子充填法によって安定で均一な充填状態を再現性良く作り出す方法は未だに確立されていない。

【0006】そこで本発明者等が研究したところ、まず内径1ミリメートル以下の毛細管などの部材中において、約100ナノメートル以上の巨大空孔となる溶媒リッチ相を持つゲルをゾルーゲル法によって作製し、その湿潤状態のパルク状ゲルを粉碎せずに加熱することにより、ゲル調製時にあらかじめ溶解させておいた低分子化合物を熱分解させ、これによってゲルと共に存する溶媒にシリカが溶解しやすくなることにより、巨大空孔の内壁が最大50ナノメートル程度の狭い細孔分布を持った、二重気孔の多孔質体に変化し、この連続多孔構造を持ったゲルが毛細管などの部材の全長さにわたって均質に生成することが分かった。

【0007】この発明はこのような知見に基づいてなされたものである。その目的は、従来の粒子充填法によって避け得なかった、均質性、再現性、分離性能のいずれも低い毛細管カラムではなく、所望する中心細孔径と狭い分布を持つ細孔構造を再現性良く与え、しかも毛細管中の全域にわたって再現性の高い均質な構造を持ち、その結果高い分離性能を与える無機系多孔質体の製造方法を確立することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】その手段は、反応溶液にあらかじめ熱分解する化合物を溶解させ、ゾルーゲル法により、平均直径100ナノメートル以上の3次元網目状に連続した溶媒に富む溶媒リッチ相と無機物質に富む表面に細孔を有する骨格相とからなるゲルを、間隙1ミリメートル以下の部材内において調製し、次いで湿潤状態のゲルを加熱することにより、ゲル調製時にあらかじめ溶解させておいた化合物を熱分解させ、ゲルを乾燥し、加熱することを特徴とする。

【0009】この手段において、望ましいのは、無機物質をシリカSiO<sub>2</sub>とし、あらかじめ共存させる熱分解する化合物を熱分解によって液性を塩基性に変える尿素等のアミド系化合物とする場合である。

【0010】同じく上記目的達成の手段は、水溶性高分子、熱分解する化合物を酸性水溶液に溶かし、それに加水分解性の官能基を有する金属化合物を添加して加水分

解反応を行い、間隙1ミリメートル以下の部材内において生成物が固化した後、次いで湿潤状態のゲルを加熱することにより、ゲル調製時にあらかじめ溶解させておいた低分子化合物を熱分解させ、次いで乾燥し加熱することを特徴とする。

【0011】ここで、水溶性高分子は、理論的には適当な濃度の水溶液と成し得る水溶性有機高分子であって、加水分解性の官能基を有する金属化合物によって生成するアルコールを含む反応系中に均一に溶解し得るものであれば良いが、具体的には高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、高分子酸であって解離してポリアニオンとなるポリアクリル酸、高分子塩基であって水溶液中でポリカチオンを生ずるポリアリルアミンおよびポリエチレンイミン、あるいは中性高分子であって主鎖にエーテル結合を持つポリエチレンオキシド、側鎖にカルボニル基を有するポリビニルピロリドン等が好適である。また、有機高分子に代えてホルムアミド、多価アルコール、界面活性剤を用いてもよく、その場合多価アルコールとしてはグリセリンが、界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル類が最適である。

【0012】加水分解性の官能基を有する金属化合物としては、金属アルコキシド又はそのオリゴマーを用いることができ、これらのものは例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数の少ないものが好ましい。また、その金属としては、最終的に形成される酸化物の金属、例えばS i、T i、Z r、A lが使用される。この金属としては1種又は2種以上であっても良い。一方オリゴマーとしてはアルコールに均一に溶解分散できるものであればよく、具体的には10量体程度まで使用できる。

【0013】また、酸性水溶液としては、通常塩酸、硝酸等の鉱酸0.001モル濃度以上のもの、あるいは酢酸、辛酸等の有機酸0.01モル濃度以上のものが好ましい。

【0014】間隙1ミリメートル以下の部材とは、例えば毛細管、2枚の平板、ハニカムなどによって構成され、毛細管の場合は、間隙は内径に相当し、2枚の平板の場合は向かい合わせた平板の間隔に相当する。これら毛細管、平板などは、例えば、シリカガラスからなり、間隙は、好ましくは30～200μmである。また、平板を用いる場合は、平板自体のサイズは、厚さ0.3～10mm、横3～500mm、縦3～500mmが好ましい。また、平板は、2枚に限定されず、複数枚順次向かい合せ、複数の間隙を作成してもよい。さらに、ハニカムにおける間隙の数も限定されない。これら複数枚の平板、ハニカムを使用することによりマルチキャビラリーを作製できる。また、毛細管を複数本束ねてもよい。

【0015】加水分解にあたっては、毛細管などの中に溶液を室温40～80°Cで0.5～5時間保存すること

により達成できる。加水分解は、当初透明な溶液が白濁して水溶性高分子との相分離を生じついにゲル化する過程を経る。この加水分解過程で水溶性高分子は分散状態にありそれらの沈殿は実質的に生じない。

【0016】あらかじめ共存させる熱分解性の化合物の具体的な例としては、尿素あるいはヘキサメチレンテトラミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等の有機アミド類を利用できるが、後述する実施例にも示すように、加熱後の溶媒のpH値が重要な条件であるので、熱分解後に溶媒を塩基性にする化合物であれば特に制限はない。共存させる熱分解性化合物は、化合物の種類によるが、例えば尿素の場合には、反応溶液10gに対し、0.05～0.8g、好ましくは0.1～0.7gである。また、加熱温度は、例えば尿素の場合には40～200°Cで、加熱後の溶媒のpH値は、6.0～12.0が好ましい。また、熱分解によってフッ化水素酸のようにシリカを溶解する性質のある化合物を生じるものも、同様に利用できる。

【0017】本発明において最も効果的に細孔構造を制御することができる無機多孔質の作製法としては、金属アルコキシドを出発原料とし、適当な共存物質を原料に添加して、巨大空孔となる溶媒リッチ相を持つ構造を生じせしめる、ゾルーゲル法を挙げることができる。適当な共存物質とは、ゾルーゲル転移と相分離過程とを同時に誘起する働きをもつ物質であり、これによって溶媒リッチ相と骨格相とに分離すると同時にゲル化する。共存物質としてはポリエチレンオキシドのように溶媒に溶ける高分子あるいはポリオキシエチレン鎖を含む界面活性剤が望ましい。

【0018】水溶性高分子を酸性水溶液に溶かし、それに加水分解性の官能基を有する金属化合物を添加して加水分解反応を行うと、間隙1ミリメートル以下の部材内において、溶媒リッチ相と骨格相とに分離したゲルが生成する。生成物（ゲル）が固化した後、適当な熟成時間を経た後、湿潤状態のゲルを加熱することによって、反応溶液にあらかじめ溶解させておいたアミド系化合物が熱分解し、骨格相の内壁面に接触している溶媒のpHが上昇する。そして、溶媒がその内壁面を浸食し、内壁面の凹凸状態を変えることによって細孔径を徐々に拡大する。シリカを主成分とするゲルの場合には、酸性あるいは中性領域においては変化の度合は非常に小さいが、熱分解が盛んになり水溶液の塩基性が増すにつれて、細孔を構成する部分が溶解し、より平坦な部分に再析出することによって、平均細孔径が大きくなる反応が顕著に起こるようになる。

【0019】巨大空孔を持たず3次元的に束縛された細孔のみを持つゲルでは、平衡条件としては溶解し得る部分でも、溶出物質が外部の溶液にまで拡散できないため

に、元の細孔構造が相当な割合で残る。これに対して巨大空孔となる溶媒リッチ相を持つゲルにおいては、2次元的にしか束縛されていない細孔が多く、外部の水溶液との物質のやり取りが十分頻繁に起こるため、大きい細孔の発達に並行して小さい細孔は消滅し、全体の細孔径分布は顕著に広がることがない。

【0020】なお、加熱過程においては、ゲルを密閉条件下に置き、熱分解生成物の蒸気圧が飽和して溶媒のpHが速やかに定常値をとるようにすることが有効である。

【0021】溶解・再析出反応が定常状態に達し、これに対応する細孔構造を得るために要する、加熱処理時間は、巨大空孔の大きさや試料の体積によって変化するので、それぞれの処理条件において実質的に細孔構造が変化しなくなる、最短処理時間を決定することが必要である。

【0022】加熱処理を終えたゲルは、溶媒を気化させることによって、間隙1ミリメートル以下の部材内において、管壁に密着した乾燥ゲルとなる。この乾燥ゲル中には、出発溶液中の共存物質が残存する可能性があるので、適当な温度で熱処理を行い、有機物等を熱分解することによって、目的の無機系多孔質体を得ることができる。なお、乾燥は、30~80°Cで数時間~数十時間放置して行い、熱処理は、200~800°C程度で加熱する。

### 【0023】

#### 【実施例】-実施例1-

まず水溶性高分子であるポリエチレンオキシド（アルドリッチ製 商品番号85,645-2）0.90gおよび尿素0.90gを0.01規定酢酸水溶液10gに溶解し、この溶液にテトラメトキシシラン4mlをかくはん下で加えて、加水分解反応を行った。数分かくはんしたのち、得られた透明溶液を内径0.1ミリメートル（100μm）の毛細管中に密閉し、40°Cの恒温槽中に保持したところ約30分後に固化した。

【0024】固化した試料をさらに数時間熟成させ、密閉条件下で120°Cに1時間保った。このとき、ゲルと共に溶媒のpH値は約10.7であった。この処理の後、ゲルを40°Cで3日間乾燥し、100°C/hの昇温速度で400°Cまで加熱した。これによって、内径0.1ミリメートルの毛細管中において、非晶質シリカよりなる多孔質体を得た。

【0025】得られた多孔質体中には中心孔径2μm（=2000nm）程度の揃った貫通孔が3次元網目状に絡み合った構造で存在していることが、毛細管カラムの断面の電子顕微鏡観察によって確かめられた。そして、その貫通孔の内壁に直径25nm程度の細孔が多数存在していることが、窒素吸着測定によって確かめられた。細孔径分布曲線を図1に示す。

【0026】なお、密閉条件下での保持温度を80°Cあ

るいは200°Cに変化させた以外は上記と同一条件で多孔質体を製造したところ、貫通孔の空孔分布は変わらないが、窒素吸着法によって計られる中心細孔径はそれぞれ、約15nmあるいは50nmに変化した。このことから、ゲルの加熱温度が高いほど大きい中心細孔径が得られることが分かった。

【0027】上述の方法によって得られた有効長25cmの毛細管カラムを、電気クロマトグラフィー装置に取り付け、アセトニトリル：トリス緩衝液塩酸5.0mM=8.0:2.0、pH=8の移動相を用いて、20°Cにおいて印加電圧20kVでチオ尿素の検出を行った。

【0028】上述の条件下で生じた電気浸透流の線速度は1.19mm/sとなり、従来用いられている良好に粒子充填された毛細管カラムとほぼ同等の値となった。この条件下でのチオ尿素の溶出ピークおよび電流と電圧の値を、図2に示す。ピーク幅から計算される理論段数は25cmに対して約48000段であり、これは良好に充填された毛細管カラムの約20万段/mと同等の値であった。

#### 【0029】-実施例2-

共存させる尿素の量を0.45gとし、pH値を9とした以外は実施例1と同一条件で多孔質体を製造した。すると、ゲルの加熱温度80°C、120°Cおよび200°Cにおいて、中心細孔径はそれぞれ15nm、25nmおよび50nmとなり、実施例1の場合と実験誤差範囲内で一致し、尿素の濃度にはほとんど依存しなかったが、微分布曲線によって測られる細孔径分布の広さはどの場合にも広くなかった。このことから、共存させる尿素の濃度を上げるほど、得られる多孔質体の細孔径分布は狭くなり、細孔容積は大きくなることが分かった。また、上述の方法によって得られた毛細管カラムによっても、実施例1と同等な電気クロマトグラフィー分析を行うことが可能であった。

#### 【0030】-実施例3-

まず水溶性高分子であるポリエチレンオキシド（アルドリッチ製 商品番号85,645-2）0.90gおよび尿素0.90gを0.01規定酢酸水溶液10gに溶解し、この溶液にテトラメトキシシラン4mlをかくはん下で加えて、加水分解反応を行った。数分かくはんしたのち、得られた透明溶液を間隔0.1ミリメートル（100μm）で向かい合わせた2枚のスライドガラスの間隙に密閉し、40°Cの恒温槽中に保持したところ約30分後に固化した。固化した試料をさらに数時間熟成させ、密閉条件下で120°Cに1時間保った。このとき、ゲルと共に溶媒のpH値は約10.7であった。この処理の後、ゲルを40°Cで3日間乾燥し、100°C/hの昇温速度で400°Cまで加熱した。これによって、間隙0.1ミリメートルの2枚のスライドガラスに密着した、非晶質シリカよりなる薄板状多孔質体を得た。

【0031】得られた多孔質体中には中心孔径2μm

(= 2000 nm) 程度の揃った貫通孔が3次元網目状に絡み合った構造で存在していることが、薄板状試料の断面の電子顕微鏡観察によって確かめられた。そして、その貫通孔の内壁に直径25 nm程度の細孔が多数存在していることが、窒素吸着測定によって確かめられた。細孔径分布曲線は図1と同様であった。

【0032】なお、密閉条件下での保持温度を80°Cあるいは200°Cに変化させた以外は上記と同一条件で多孔質体を製造したところ、貫通孔の空孔分布は変わらないが、窒素吸着法によって測られる中心細孔径はそれぞれ、約15 nmあるいは50 nmに変化した。このことから、ゲルの加熱温度が高いほど大きい中心細孔径が得られることが分かった。

【0033】上述の方法によって得られた有効長25 cmの薄板状カラムを、電気泳動装置に取り付け、アセトニトリル：トリス緩衝液塩酸50 mM = 80 : 20、pH = 8 の移動相を用いて、20°Cにおいて印加電圧20 kVでチオ尿素の泳動を行った。上述の条件下で生じた電気浸透流の線速度は0.6 mm/sとなり、従来用いられている高分子ゲルよりもなる電気泳動ゲルとほぼ同等の値となった。

【0034】- 実施例4 -

共存させる尿素の量を0.45gとし、pH値を9とした以

\* 外は実施例3と同一条件で多孔質体を製造した。すると、ゲルの加熱温度80°C、120°Cおよび200°Cにおいて、中心細孔径はそれぞれ15 nm、25 nmおよび50 nmとなり、実施例3の場合と実験誤差範囲内で一致し、尿素の濃度にはほとんど依存しなかったが、微分分布曲線によって測られる細孔径分布の広さはどの場合にも広くなった。このことから、共存させる尿素の濃度を上げるほど、得られる多孔質体の細孔径分布は狭くなり、細孔容積は大きくなることが分かった。また、上述の方法によって得られた薄板状カラムによっても、実施例3と同等な電気泳動分析を行うことが可能であった。

### 【0035】

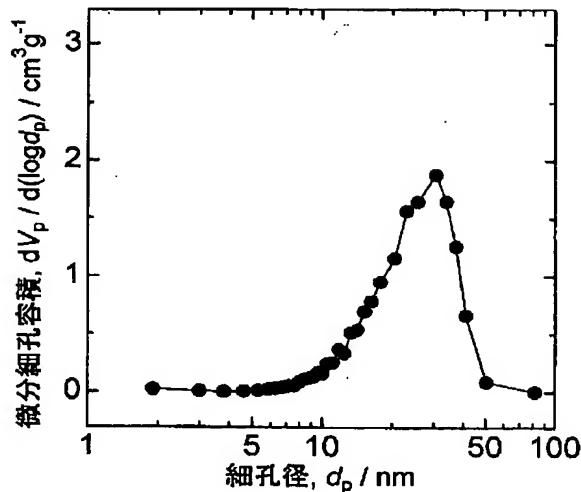
【発明の効果】以上のように本発明によれば、間隙1ミリメートル以下の部材内において、所望の細孔分布に制御された多孔質体を製造することができる。しかも巨大空孔と細孔との二重気孔構造の多孔質体であることから、充填操作を必要としない一体型毛細管カラム、薄板状カラムなどとして、電気クロマトグラフィーに適用可能である。

### 【図面の簡単な説明】

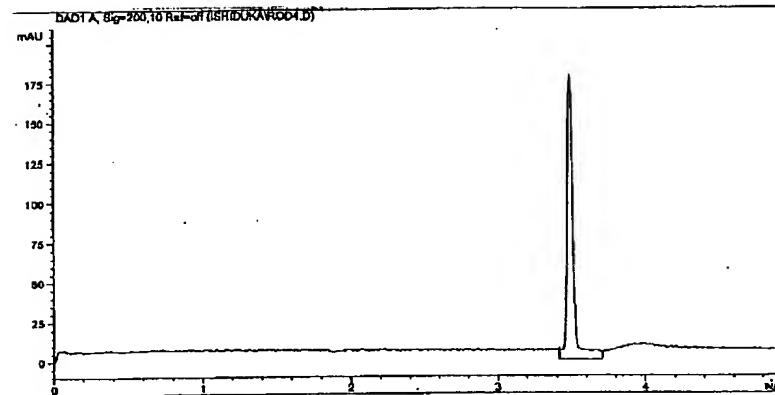
【図1】細孔径分布曲線

【図2】クロマトグラム、電流および電圧の時間変化

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
// C 12 N 11/14

識別記号

F I  
G 01 N 27/26 3 1 1 E

(72)発明者 中西 和樹  
京都市左京区下鴨蓼倉町64-10

(72)発明者 水口 博義  
京都市北区大宮駅迦谷3番地59 有限会社  
エム・アール・シー内